

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-124700

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 04-297656

(22)Date of filing : 08.10.1992

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

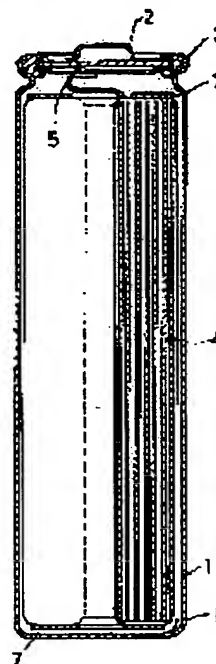
(72)Inventor : KOBAYASHI SHIGEO  
MORIGAKI KENICHI  
TERAOKA HIROTAKA  
HARAGUCHI KAZUNORI  
NITTA YOSHIAKI  
OKAMURA KAZUHIRO

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To generate electrodeposition lithium by charging over the surface of lithium uniformly. So as to prevent any short-circuit inside a battery and improve its cycle life time, by using lithium metal for forming lithium carbonate coating as a negative electrode.

CONSTITUTION: Positive and negative poles in a group of poles 4 are wound in spiral manner in plural winding number via separators and received in a battery case 1. A positive lead 5 is pulled out from the positive pole to be connected to a sealing plate 2 and a negative lead is pulled out from the negative pole to be connected to the bottom part of the battery case 1. Lithium metal having a surface on which lithium carbonate coating is formed is used for the negative pole. The inside of the battery is occupied by carbonate gas atmosphere and the pressure therein is made more than 4kg/cm<sup>2</sup> so as to form coating of lithium carbonate on the lithium metal uniformly. Or, the coating of lithium carbonate is formed on the surface of lithium by means of plasma process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3232710

[Date of registration] 21.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-124700

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/02  
10/40

識別記号

D  
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-297656

(22)出願日 平成4年(1992)10月8日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 森垣 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 寺岡 浩孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

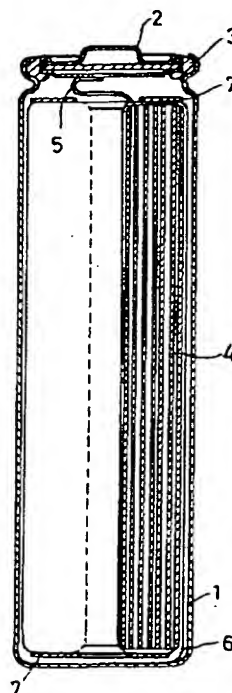
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池並びにその製造方法

(57)【要約】

【目的】 充電によるリチウム電析を局部的に起こさせることなく、リチウム全面に均一に発生させ、電池内部短絡を防止することによりサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 非水電解液と、充放電可能な正極と、リチウム負極とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極として表面に炭酸リチウムの被膜が形成されているリチウムを用いる。リチウム表面の炭酸リチウム被膜は、電池内部を炭酸ガス雰囲気にとすると共に電池内部の圧力を4 kg/cm<sup>2</sup>以上にしたり、あるいはプラズマ処理により形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液と、充放電可能な正極と、リチウム負極とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極として表面に炭酸リチウムの被膜が形成されているリチウムを用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 非水電解液と、充放電可能な正極と、リチウム負極とを備え、前記負極として表面に炭酸リチウムの被膜が形成されているリチウムを用いた非水電解液二次電池の製造方法であって、電池内部を炭酸ガス雰囲気にすると共に電池内部の圧力を $4\text{ kg/cm}^2$ 以上にする

ことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】 非水電解液と、充放電可能な正極と、リチウム負極とを備え、前記負極として表面に炭酸リチウムの被膜が形成されているリチウムを用いた非水電解液二次電池の製造方法であって、プラズマ処理によりリチウムの表面に炭酸リチウムの被膜を形成することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池、特に負極を改良した非水電解液二次電池とその製造方法に関する。

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小形、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まってきている。このような観点から、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。従来、かかるリチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどが用いられていた。これらの正極と、リチウム負極および有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた二次電池では、充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡により、サイクル寿命が短くなる障害があった。従来、その課題を充電法を改良したり、電解液に添加剤を入れてデンドライト状リチウムの発生を抑制する方法が提案されたり、セパレータを改善してデンドライト状リチウムによる電池内部短絡を防止することが試みられていた。

【発明が解決しようとする課題】 このような従来の構成では、充電によるリチウム金属上の電析状態は不均一で電析リチウムが局部的に成長し、セパレータを貫通し内部短絡を起こしてサイクル特性を悪くするという課題を有していた。本発明はこのような課題を解決するもので、充電によるリチウム電析を局部的に起こさせることなく、リチウム全面に均一に発生させ、電池内部短絡を防止することによりサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供すると共に併せてその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するために本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液と、充放電可能な正極と、リチウム負極とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極として表面に炭酸リチウムの被膜が形成されているリチウムを用いたことを特徴とする。この様な非水電解液二次電池は、電池内部を炭酸ガス雰囲気にすると共に電池内部の圧力を $4\text{ kg/cm}^2$ 以上にすることにより、あるいはプラズマ処理によりリチウムの表面に炭酸リチウムの被膜を形成することにより製造することができる。

【作用】 このような構成のリチウム金属を負極に用いると、充電による電析リチウムがリチウム表面に偏析することなく均一に析出し、サイクル寿命が優れた非水電解液二次電池を実現することができる。

【実施例】 以下、本発明の実施例について、図を参照しながら説明する。図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。この図1においては、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁バッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されて収納されている。上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、一方、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケースの底部1に接続されている。7は絶縁リングで、極板群の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正、負極板、電解液等について説明する。正極を製造するために、まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{CoCO}_3$ とを混合し、 $900^\circ\text{C}$ で10時間焼成して合成した $\text{LiCoO}_2$ の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト4重量部およびフッ素樹脂系接着剤7重量部を混合し、これをカルボキシメチルセルローズ水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ $0.03\text{ mm}$ のアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ $0.19\text{ mm}$ 、幅 $40\text{ mm}$ 、長さ $250\text{ mm}$ の極板とした。合剤重量は $5\text{ g}$ であった。負極には、炭酸リチウムの被膜が表面に形成されているリチウム金属を用いた。炭酸リチウム膜は $100\sim5000$ オングストロームの厚さが望ましいが、本実施例では全て $500$ オングストロームの厚さとした。極板は厚さ $0.10\text{ mm}$ 、幅 $40\text{ mm}$ 、長さ $260\text{ mm}$ とした。つぎに、負極板はそれぞれにリードを取り付け、厚さ $0.025\text{ mm}$ 、幅 $46\text{ mm}$ 、長さ $700\text{ mm}$ のポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、これを直径 $13.8\text{ mm}$ 、高さ $50\text{ mm}$ の電池ケース内に収納した。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶解したものを用いた。比較例として負極に炭酸リチウムが形成されていないリチウム金属を用いた。リチウム金属以外はまったく実施例の電池と同一条件で構成を行った。上述の実施例の電池並びに比較例の電池について、それぞれ充放電

電流100mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。これらのサイクル特性の比較を図2に示す。図2において本発明実施例の曲線1、2、3はプラズマ処理により炭酸リチウム被膜が表面に設けられたリチウム金属である。この製造法は後述する。図2より明らかなように、実施例の炭酸リチウムが表面に形成されたりチウム金属を用いた電池ではサイクル平坦性が良好であり、300サイクル以上の充放電が可能である。一方、比較例の電池は、サイクルに伴う劣化が著しく、200サイクルで初期容量の半分以上であった。炭酸リチウムがリチウム金属表面に均一に被膜形成されていると、何故局部的なりチウムの電析が発生しないのか不明である。しかしながら我々は炭酸リチウム被膜が形成されたりチウムを充電電流で印加すると電析りチウムが均一化することを実験的に見出した。炭酸リチウムがリチウム金属表面に存在することはすでに知られている。たとえば文献としてJ. Electrochem. Soc. vol. 134, No 7, 1611 (87) のなかに炭酸プロピレンの電解液を用いるとリチウム金属の表面に炭酸リチウムができることが書かれている。しかしながら、その膜は電解液とリチウムが反応したりチウムアルキルカーボネートと炭酸リチウムが混在した膜であり、本発明の炭酸リチウムの被膜とは異なる。本発明は炭酸リチウムを主成分とした無機質の被膜である。図4に炭酸リチウムの被膜を設けたりチウムと、未処理リチウムの充電における電析状態を示す。充電電流は1mA/cm<sup>2</sup>、電解液は上記の電池に用いた液と同一である。写真Aは炭酸リチウム被膜を設けたりチウム、写真Bは未処理リチウムである。写真から明らかなように炭酸リチウム被膜を設けたりチウムの電析状態は均一であることがわかる。次に、炭酸リチウム被膜を形成したりチウム金属の二つの製造方法について説明する。第1の製造方法は、上記の電池構成を有する電池において、電池を密閉する際、炭酸ガスを注入すると共に、その電池内部圧力を4kg/cm<sup>2</sup>以上にする製造方法である。この場合、負極のリチウム金属は未処理でよい。図3は電池内部圧力とサイクル特性の関係を示す。それぞれ充放電電流100mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。炭酸ガスの電池内部圧力が3kg/cm<sup>2</sup>以下ではサイクル特性は悪いが、4kg/cm<sup>2</sup>以上では優れたサイクル特性が得られる。炭酸ガスの注入によってサイクル特性が改善される理由はリチウム金属表面に炭酸リチウムの被膜が形成されるからである。さらに電池内部の圧力が高くなるにつれてサイクル特性が良化しているのは炭酸リチウム膜の形成がより完全になっているからと考えられる。炭酸ガスを非水電解液電池内部に充填することは、以前から知られているが、充填内圧を従来より高めることにより更にサイクル寿命が向上することは知られていない。第2の製造方法

は、リチウム表面に炭酸リチウム被膜をプラズマ処理により設ける製造方法である。プラズマ処理により製造する方法は3方法ある。なお、プラズマ処理の前にはベルジャー内を真空度 $1 \times 10^{-1}$  Torrまで減圧し、酸素の影響を除外した。第1の方法では、リチウムの表面を真空度 $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$  Torrのアルゴン雰囲気下で出力50Wの高周波プラズマエッチング後、炭酸ガス雰囲気にして常圧に戻し、リチウム表面に炭酸リチウムの被膜を形成した。なお、エッチング処理時間は10分とした。図2の実施例1にそのサイクル特性を示す。プラズマ処理による第2の方法では、炭酸リチウムをソースターゲットとして、出力50W、真空度 $2 \times 10^{-2}$  Torrの条件で、5分間高周波マグネトロンスパッタを行ってリチウム表面に炭酸リチウム被膜を形成した。なお、被膜形成の前に上記と同様のプラズマエッチングを30秒間行った。図2の実施例2にそのサイクル特性を示す。プラズマ処理による第3の方法は、反応性スパッタを用いる方法である。雰囲気として、アルゴン中に10体積%の炭酸ガスを出力50W、真空度 $2 \times 10^{-2}$  Torrの条件で、高周波マグネトロンスパッタを行い、リチウム表面に炭酸リチウムの被膜を形成した。この場合、ソースターゲットを炭酸リチウムとしても、あるいはプラズマエッチングであってもほぼ同様の被膜が得られる。図2の実施例3にそのサイクル特性を示す。図2から明らかなように、プラズマ処理により得られる炭酸リチウム被膜を表面に有するリチウム金属はサイクル特性が優れていることがわかる。以上のように本実施例によれば、リチウム金属表面に炭酸リチウムの被膜を設けることにより、サイクル特性の優れた非水電解液電池が実現できる。

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池によれば、炭酸リチウム被膜を形成したりチウム金属を負極に用いることにより、サイクル特性の優れた非水電解液電池が得られる。また、本発明の非水電解液二次電池の製造方法によれば、均一な炭酸リチウム被膜を備えた前記非水電解液二次電池を簡易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明と従来例の円筒形非水電解液二次電池の縦断面図

【図2】本発明と従来例のサイクル特性の比較を示す図

【図3】炭酸ガスで満たされた電池の内圧とサイクル特性の関係を示す図

【図4】本発明と従来例のリチウム電析状態の比較を示す図面代用写真

A 本発明のリチウム金属表面の電析状態を示す倍率200倍の顕微鏡写真

B 従来例のリチウム金属表面の電析状態を示す倍率200倍の顕微鏡写真

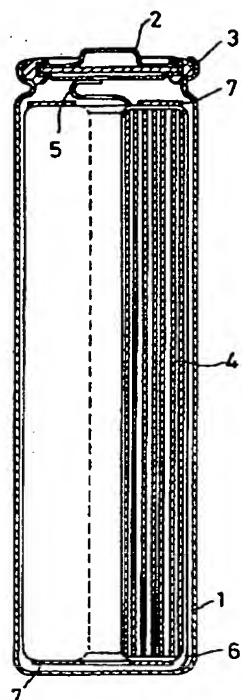
【符号の説明】

1 電池ケース

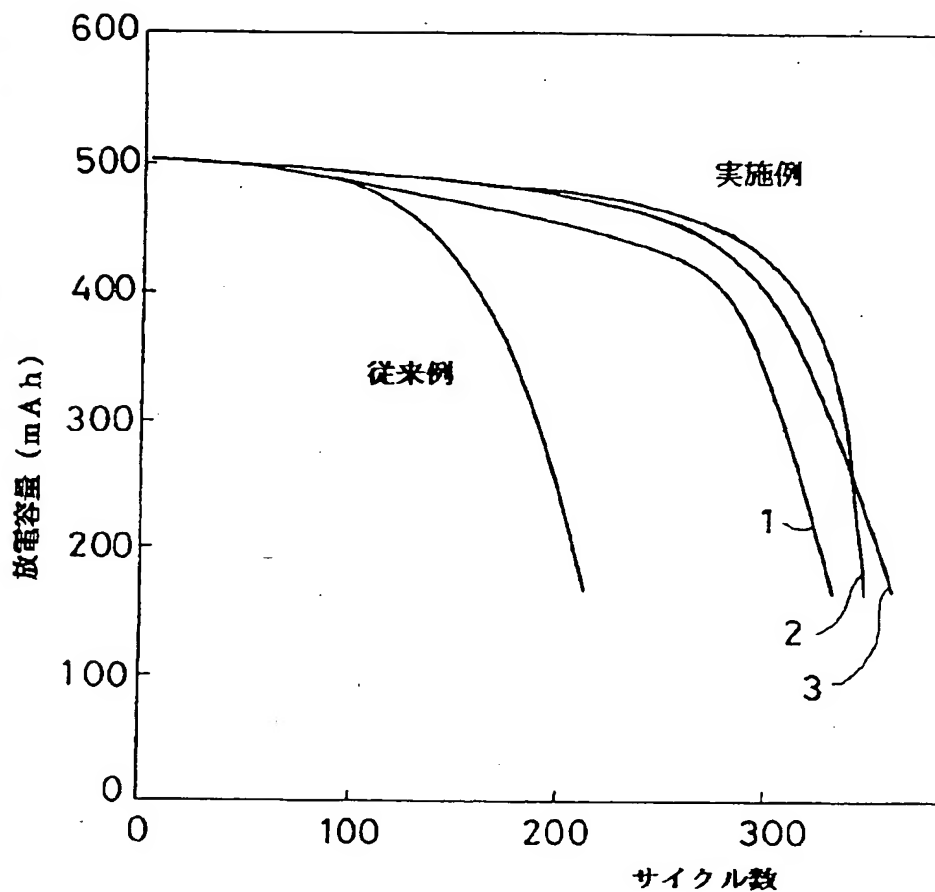
- 2 封口板  
3 絶縁バッキング  
4 極板群

- 5 正極リード  
6 負極リード  
7 絶縁リング

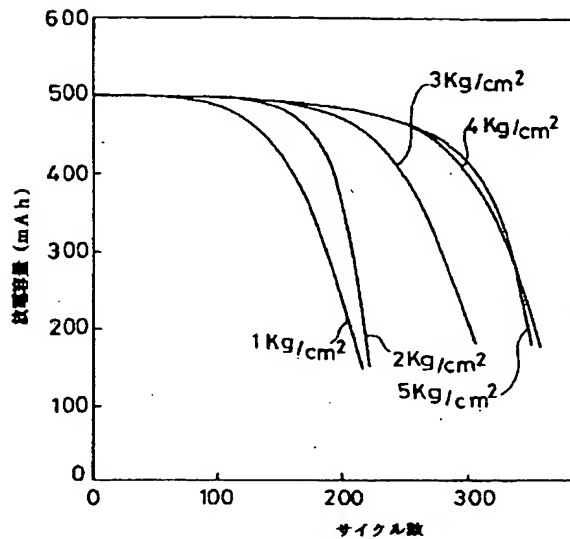
【図1】



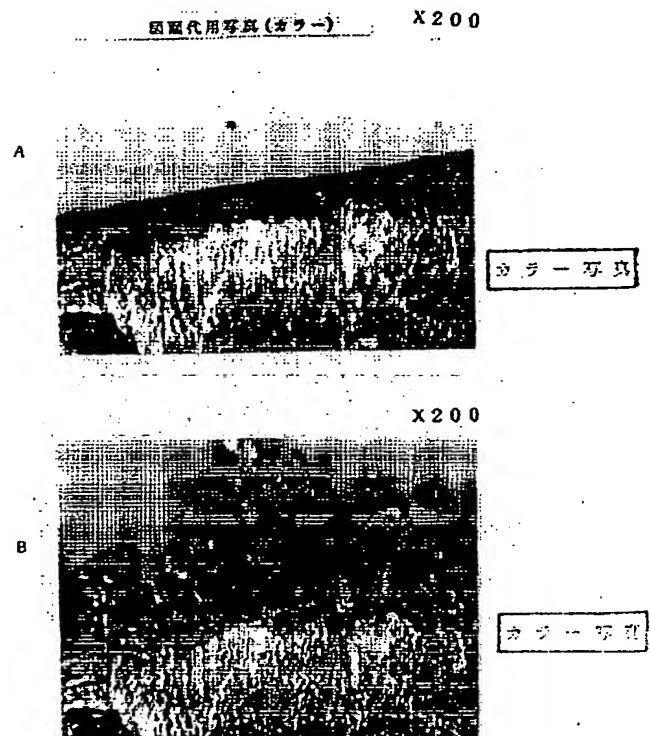
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年8月2日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明と従来例の円筒形非水電解液二次電池の縦断面図

【図2】本発明と従来例のサイクル特性の比較を示す図

【図3】炭酸ガスで満たされた電池の内圧とサイクル特性の関係を示す図

【図4】本発明と従来例のリチウム電析状態の比較を示す金属組織図

A 本発明のリチウム金属表面の電析状態を示す倍率200倍の金属組織図

B 従来例のリチウム金属表面の電析状態を示す倍率200倍の金属組織図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング

4 極板群

5 正極リード

6 負極リード

7 絶縁リング

## 【手続補正2】

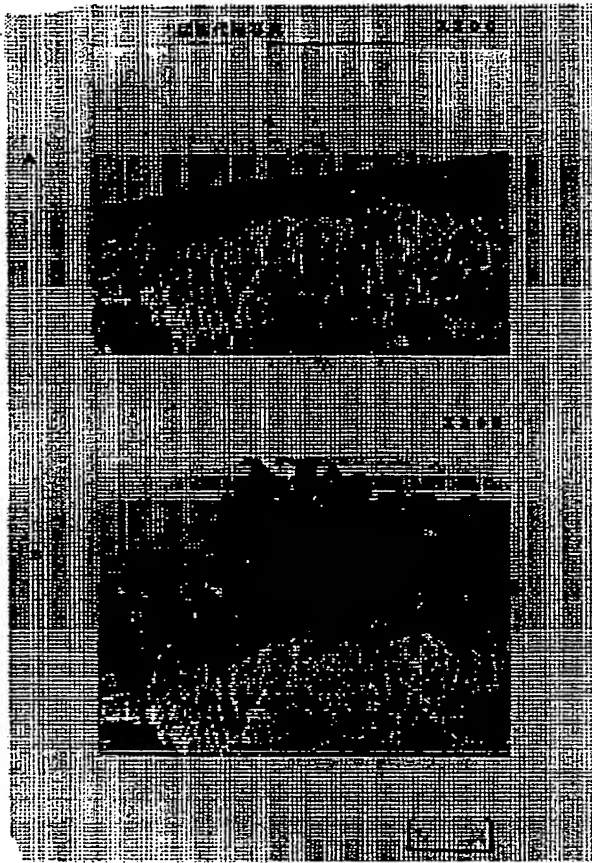
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 原口 和典  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 新田 芳明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 岡村 一広  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内